第５講

1　炭化水素のつづき

③アルケン：不飽和炭化水素(C_nH_{2n})

名　『～ene』

n=2　C_2H_4　エテン(**エチレン**)

n=3　C_3H_6　プロペン(**プロピレン**)

n=4　C_4H_8　ブテン

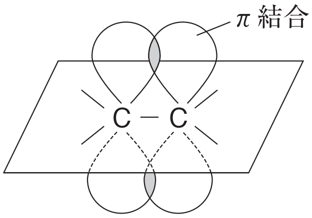
n=5　C_5H_{10}　ペンテン

例：

$CH_3-CH=CH-CH_3$

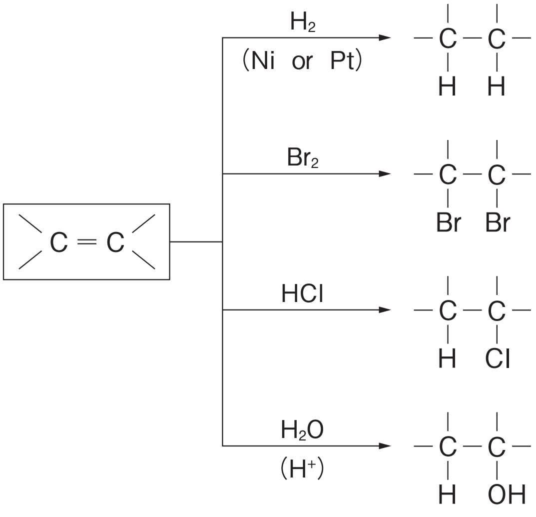
2-ブテン

反応　C＝C結合(π結合)への付加



a．付加反応

π結合にH_2，ハロゲン，酸※，H_2O※が付加する。



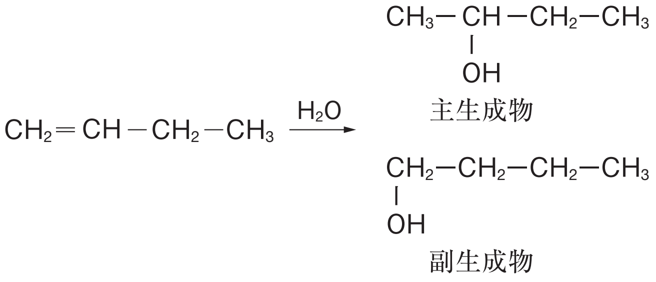
検　C=C，C≡C

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

※マルコフニコフ則

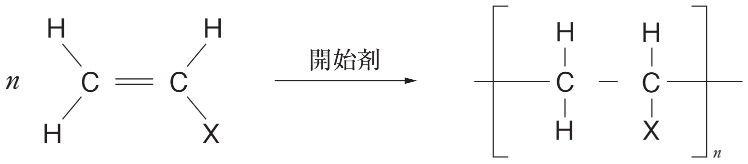
非対称アルケンに酸や水が付加するとき，より多くのH原子と結合しているC原子にH原子が付加しやすい。

例：



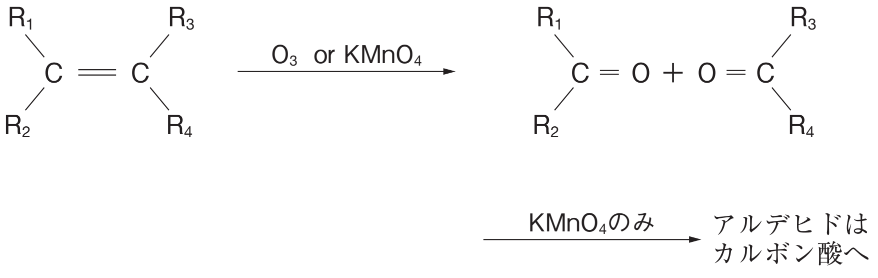
b．付加重合

適当な開始剤を加えることにより，アルケン分子同士が付加反応を繰り返し，重合していく。



c．酸化開裂

O_3や$KMnO_4$(酸性条件)などの酸化剤により酸化され，アルデヒドやケトンを生じる。$KMnO_4$(酸性条件)を使用した場合，アルデヒドはカルボン酸まで酸化される。

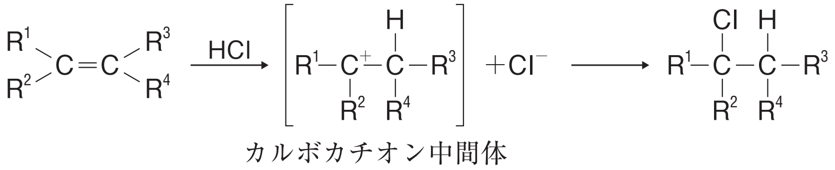


ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第5講　演習問題

7　下の文章を読んで，化合物A～C，G～Lの構造式を記せ。なお，鏡像(光学)異性体を区別して記す必要はないが，不斉炭素原子が存在する場合には，不斉炭素原子に＊印をつけよ。

アルケンに対する塩化水素の付加反応は，以下の図に示すように進行する。まず，H^+が二重結合の片方の炭素原子に結合する。その結果として，もう一方の炭素原子上に，正電荷をもった炭素陽イオン(カルボカチオン)中間体が生成する。正電荷をもつ炭素原子に結合しているアルキル基が多いほど(水素原子が少ないほど)，カルボカチオン中間体は安定である。そして，より安定なカルボカチオン中間体を経る生成物が優先して得られる。なお，酸性水溶液中での水の付加も，塩化水素の場合と同様の生成物が優先して得られる。



R^1，R^2，R^3，R^4は，アルキル基または水素原子を示す。

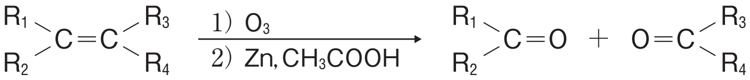
さて，分子式がC_5H_{10}で表されるアルケンには，6種類の異性体(A～F)があり，このうち，化合物A，B，Cの3種類は直鎖状構造をしている。Aを塩化水素と反応させたところ，2種の付加生成物GとHのうちGを優先して生成した。一方，BとCを塩化水素と反応させると，どちらからも化合物GとIが生成した。

次に，残りの3つの異性体D，E，Fに酸性条件下で水を付加させたところ，2種のアルコールJまたはK，あるいはその両方が主生成物として得られた。Jを二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で穏やかに酸化したところ，新しい中性の化合物Lが得られたが，Kは同じ条件では変化しなかった。また，Lはフェーリング液に対する反応が陰性だった。

第5講　確認テスト

1　次のオゾン分解に関する文章，および実験1～4に関する記述を読み，問1，2に答えよ。

「オゾン分解とは，アルケンにオゾンを反応させて炭素－炭素二重結合を切断し，ケトンあるいはアルデヒドを生じる反応で，次のような一般式で表すことができる。」



R_1，R_2，R_3，R_4はアルキル基または水素

実験1：分子式C_7H_{12}の化合物A～Cを，ニッケルを触媒として水素を作用させると，Aは分子式C_7H_{16}の枝分かれのないアルカンを生じ，BとCからは分子式C_7H_{14}をもつ同一のシクロアルカン誘導体を生じた。

実験2：Aをオゾン分解すると分子式C_3H_6O(D)，$C_3H_4O_2$(E)およびホルムアルデヒドの三種類の化合物を生じた。

実験3：Bをオゾン分解すると分子式C_2H_4O(F)とC_5H_8O(G)の二種類の化合物を生じた。Gは白金を触媒として水素を作用させると分子式$C_5H_{10}O$の化合物を生じ，この化合物はシクロペンタンにヒドロキシ基が置換した化合物と一致した。

実験4：Cをオゾン分解すると分子式$C_7H_{12}O_2$(H)の化合物を生じた。さらに，Hは過マンガン酸カリウムで酸化すると分子式$C_7H_{12}O_3$のカルボン酸になった。

問1　化合物Aの構造はどれか。

ア　$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$

イ　$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

ウ　$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

エ　$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

オ　$CH_3-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_3$

問2　生成物Hの構造はどれか。

ア　$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

イ　$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

ウ　$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

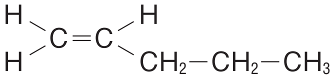
エ　$CH_3-CH_2-CH(CHO)-CH_2-CH_2-CHO$

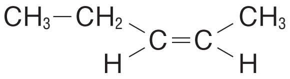
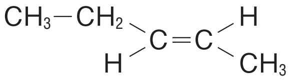
オ　$CH_3-CH_2-CH(CH_2CHO)-CH_2-CHO$

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

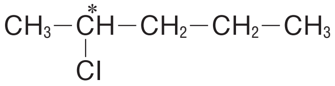
第5講　演習問題

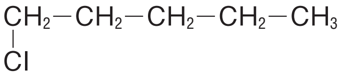
7

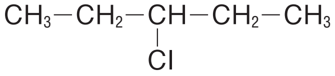
A：

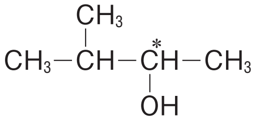
B，C：　

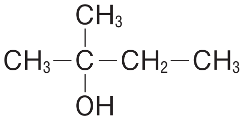
（B，Cは順不同）

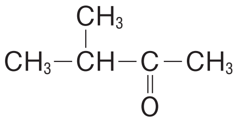
G：

H：

I：

J：

K：

L：

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第５講　確認テスト

1　問１　イ　　問２　ア

【解説】

オゾン分解の説明があるため，構造決定はアルケンやジエンのようにC＝Cをもつものと予想できる。

実験１：A，B，Cは不飽和度２である。

化合物Aは，水素を付加させると枝分かれのないアルカンへ変化したため，Aは，直鎖でC＝C×２つであることがわかる。

BとCは水素を付加させると，同一のシクロアルカンとなったためBとCは，（同じ炭素骨格の環状構造）＋C＝Cであることがわかる。

実験２：A（直鎖ジエン）　⟶　D（C_3H_6O）＋E（$C_3H_4O_2$）＋HCHO

これより，炭素が３つ，３つ，１つに分かれたことがわかるので，

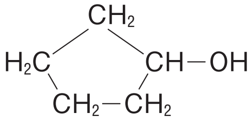
$$\underbrace{C-C-C}_{3}=\underbrace{C-C-C}_{3}=\underbrace{C}_{1}$$

がAと決定する。

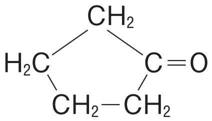
実験３：B（シクロアルケン）　⟶　F（C_2H_4O）　＋　G（C_5H_8O）

生成物が２つであることから，C＝Cは環状構造の外にあることがわかる。（環状構造の中にあると，生成物は１つしか生じない。実験４参照）

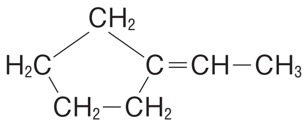
G　＋　H_2　⟶　$C_5H_{10}O$（シクロペンタンにOHがついたもの）



よって，Gは



であり，Bは



ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

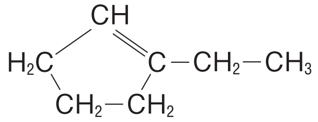
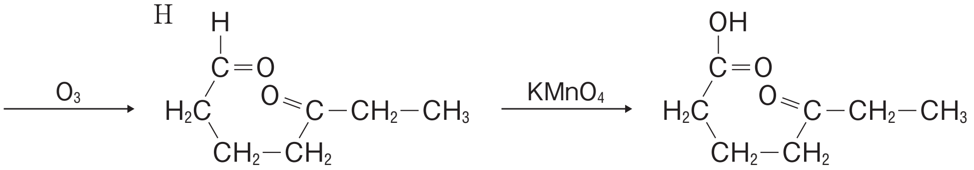
実験４：実験１より，CはBと同じ炭素骨格である。

C ⟶ H($C_7H_{12}O_2$)

生成物がH１つであることから，C＝Cは環状構造の中にあるとわかる。また，Hは過マンガン酸カリウムで酸化すると$C_7H_{12}O_3$のカルボン酸になったことから，Hにはホルミル(アルデヒド)基が１つだけあることがわかる。

これにより，CのC＝Cの位置が次の１つにしぼられる。

C



H